

001651589

WPI Acc No: 76-86042X/197646

Laminated sheet prodn. for use as wall material or furniture cover - by coating transparent polymer film with foaming agent and applying to e.g. textile

Patent Assignee: ROHM & HAAS CO (ROHM )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	----------	------

JP 51111280 A		19761001				197646 B	
---------------	--	----------	--	--	--	----------	--

Priority Applications (No Type Date): JP 7535248 A 19750324

Abstract (Basic): JP 51111280 A

A process for producing a laminated sheet is claimed, in which (1) a transparent film is prepared from a thermosetting, acrylic emulsified polymer and a decorative pattern is printed with a dye or a pigment on a reverse surface of the transparent film; (2) a polymer is blended with a crosslinking agent, a foam stabiliser, TiO<sub>2</sub> powders and ammonium hydroxide, opt. together with a tackifying agent and the resulting mixt. is agitated and air is blown into it and thus, a transparent film is coated with the foaming agent and it is dried and thus, a foamed layer is obtd. on it; and (3) a textile, a leather, a paper or plastic film is overlapped on the foamed layer of the transparent film and the resulting overlapped material is treated with a heating and pressing step. The laminated sheet is used as walling material for a room interior or cover sheet for furniture.



特 許 願 書 (発明記号なし)

公開特許公報

昭和50年03月24日

特許庁長官 齋 藤 英 雄 殿

- 発明の名称  
セキソク  
積層シート
- 発明者  
アメリカ合衆国 ペンシルバニア州  
フィラデルフィア インデペンデンス  
モール ウェスト (番地なし)  
住所 郵便番号 19105  
氏 名 ローム アンド ハース カンパニー  
チャールズ イー ホエイ マールトン  
(ほか1名)
- 特許出願人  
アメリカ合衆国 ペンシルバニア州  
フィラデルフィア インデペンデンス  
モール ウェスト (番地なし)  
住所 (居所) 郵便番号 19105  
氏 名 (名称) ローム アンド ハース カンパニー  
代表者 ジョージ ダブリュー エフ シモンズ  
国 籍 アメリカ合衆国  
T 101
- 代 理 人  
住 所 東京都千代田区西神田2丁目3の18  
石坂ビル二階一号室  
氏 名 (6583) 弁理士 塩 崎 正 広  
電話東京(262)385

5. 添付書類の目録

(1) 明細書 1通 タイプ印書にて追って補充する。

1行削除

(2) 願書副本 1通

(3) 委任状及びその訳文各1通は追って補充する。

明細書の添付内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称

積層シート

2. 特許請求の範囲

熱硬化性、アクリル系乳化重合体の透明フィルム  
の裏面に装飾性の印刷、顔料着色或は染色を施  
したものに、熱硬化性、アクリル系乳化重合体分  
散液に架橋剤、泡安定剤、 $TiO_2$ 、水酸化アンモニ  
ウム、場合により増粘剤を配合せしめ、攪拌、空  
気混入により発泡せしめた乾燥発泡体薄層を接触  
せしめ、さらに該発泡体薄層の裏面に基材として  
織物、皮革、紙、プラスチックフィルム等を接触  
せしめ、加圧、加熱して該発泡体層を圧潰せしめ  
るとともに相互に粘着せしめてなる積層シート。

3. 発明の詳細な説明

本発明は積層シートに関するものである。

該シートは繊維織物、紙、皮革等、その上に自  
己接着した圧潰した熱硬化発泡体および透明フィ  
ルムの上層より成り、該透明フィルムの裏面はプ  
リントされ又はコーティング、顔料着色もしくは染

①特開昭 51-111280

④公開日 昭51.(1976)10.1

②特願昭 50-88248

②出願日 昭50.(1975)3.24

審査請求 有 (全11頁)

庁内整理番号 7311 17

7327 37

7327 37

7311 37

⑤日本分類

259D110

259D11

259D1101.1

259D1102

⑤Int.Cl<sup>2</sup>

B32B 5/18

C08J 9/04

色により着色される。上層フィルムのプリント又  
はコーティングされた面は発泡体に接着し、表面に  
あらわれないのでこれを摩擦、クリーニング等か  
ら保護される。このフィルムもまた熱硬化性であ  
るのが好ましい。

積層シートは自己接着或は自己結合され、別に  
接着剤を必要としない。

これまで、同様の積層シートは発泡体中間層な  
して作られ、透明フィルムを非常に厚くしない限  
り、製品は裏地を事実上平らな形に保つような状  
態にならない。中間層が装飾材料と基材との間に  
用いられる場合には、それは比較的嵩のある厚さ  
の弾性材料であり又ある場合には熱可塑性材料で  
あつた。

発泡体がこの機能のために用いられた場合は、  
発泡体が軽量及び低密度であるので、織物様持味  
が得られず、又は発泡体が発泡もしくは気泡剤の  
量の制御又は膨張程度の制御によつて得られた稠  
密発泡体である場合には、製品は比較的硬く柔軟  
性がなく、柔い織物の持味をもたない。通常、織

物と発泡体又は発泡体と透明フィルムのような他の層とをフミネートするには、實際上別の接着層をこの結合に用い又は熱及び圧力で柔かくしそして結合できる熱可塑性材料が使用される。

本発明はこのような接着剤を用いる必要がなく、従つて本発明の製品を作るに必要な作業がかなり減少する。

本発明の好ましい態様として、透明フィルムは発泡体中間層と同様ラテックスから製造される。また、透明フィルムは熱硬化することおよびそれが乾燥熱硬化性発泡体と接着した後にのみ硬化されることが及び硬化が、勿論、発泡体の圧潰もしくはエンボス(emboss)のあと、もしくは同時に起こることが好ましい。本願の積層シートの硬化はまた該シートは縫うことなく継目を生ずるよう熱シールできる場合、製作するまで遅延させることができる。

特定の好ましい態様において、透明な架橋性もしくは熱硬化性アクリルフィルムが、ポリプロピレンを被覆した紙上にラテックスの形で付着され、

それが熱硬化、架橋、もしくは硬化を起す温度以下の温度に加熱することにより乾燥され(例えば200～350°Fの炉温で1～10分である)、次いで好ましくは透明フィルムの装飾面と発泡体の表面とを一緒に置いた後、発泡体をもとの乾燥厚さの5～25%の厚さに圧潰して約0.2～3 g/ccの密度を与え、次いで圧潰した発泡体を硬化する。一般に圧潰す前の乾燥発泡体の厚さは事実上湿潤発泡体の厚さよりも小さく、この時若干の収縮がある。この収縮は乾燥中に失われる湿潤発泡体の厚さの0～30%の範囲である。適当な水分含量は5～15%もしくは20%の範囲である。水分含量の標準は発泡体がトップフィルムに自己結合するほど十分に安定でなければならないことである。もちろん、発泡体を形成するのに化学発泡剤が用いられる系において又は発泡体形成に溶剤系が用いられる系において、発泡体が乾燥されたときそれは実質上無水である。ある場合には架橋は主に熱の適用によるよりも触媒によつて行われるであろう。もちろん、発泡体はそれがフィルム表

フィルムは熱硬化することなく乾燥されそして装飾材料が乾燥透明フィルムにそれがまだ紙の上にある間にプリントされる。ラテックス形態の同様の架橋性のアクリル重合体が、好ましくは空気泡立法により泡安定剤の存在下に発泡され、発泡体は次いで織物(織もしくは不織)に適用され、ゲル化し、架橋を起すことなく乾燥される。透明フィルムのプリント面と織物-発泡体積層品の発泡面とが並置され、圧力で厚さを減少され、透明フィルム及び発泡体層は、重合体を架橋、熱硬化するのに十分高い温度に加熱される。他の透明フィルムが使用され、また他の熱硬化性発泡体を使用されるであろうが、しかしどの場合にも発泡体は厚さが減らされた後でのみ熱硬化される。発泡体は、ラテックスのとき、約0.5～0.05g/立方センチの湿潤泡密度に初めに発泡され、約10～150ミルの厚さにする。もちろん、密度は顔料及び充填材などがあるかないかによつて変るであろう。発泡体は次いで熱硬化、架橋、もしくは硬化をおこすことなく乾燥状態、例えば空乾に例えば、こ

面に自己結合する前に圧潰されるであろうが、しかしこの場合シリコンもしくはテフロンのようなリリースコーティングを有する圧潰ロールが好ましい。接着剤は発泡体と繊維との間又は透明フィルムの装飾表面と発泡体との間に必要ではなく、熱硬化性発泡体が用いられるので、発泡体の最終硬化が層間に堅固な結合を起すからである。

・発泡体の圧潰は必須であり、これは初めの発泡体が最終密度に安定剤の量の制御によつて又は化学的ブローイング剤(chemical blowing agent)を用いそして最終密度を得るために膨脹を抑制するような方法によつて形成されるならば、空気空間に接する壁もしくは支柱は比較的厚いからである。圧潰した発泡体は、これに反し、初めにその最終の厚さの数倍に膨脹し、薄い柔軟な接続壁もしくは支柱を有する。この結果圧潰した発泡体は初めに上記の密度に膨脹した発泡体よりもより柔軟である。この発泡体は不透明である。不透明度は泡立てた卵白の不透明度と比較でき、液体卵白は事実上透明でありそして混合された気体セルは

泡立てた泡に不透明度を与える。

顔料着色組成物を企図するとき、用いられる顔料の例には粘土（特にカオリン型）、炭酸カルシウム、沈降硫酸バリウム、タルク、二酸化チタン、着色レーキ及びトナー、オーカー、カーボンブラック、グラファイト、アルミニウム粉末もしくはフレーク、クローム黄、モリブデートオレンジ、トルイジン赤、銅フタロシアニン、モナトストラルブルーの如きもの及びグリーンレーキが含まれる。染色した組成物が用いられるならば、アクリルフィルム及び発泡体の染料の例には塩基性染料及び分散染料がある。他にメチルセルロース、ヒドロキシルエチルセルロースなどの添加物の使用により染色性にすることができる。使用できる他の染料には酸性染料、バット染料、直接染料、及び繊維反応性染料が含まれる。

透明フィルムは単独アクリルラテックス（必要なら濃厚化した）又は酸化防止剤もしくはUV安定剤を含むカルボキシル化SBR、ポリ塩化ビニル、エチレンポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、

粒を酵素で消化してフィルムに細孔を残させる。

特定の効果のため、フィルムはキャスト前の液体媒体の顔料着色、キャスト前の液体媒体の染料添加、製品の後染色又はキャスト後のフィルムの真空蒸着によつて着色できる。さらにリリース媒体を顔料もしくはインキでプリントもしくはコートすることが含まれこれは乾燥された後フィルムに転写されそしてリリース媒体から剥がされる。

アクリルフィルムの遅延硬化が好ましく、これは汚染を最少にする方法として、又可塑剤の移行が発泡体及びフィルムを終には分離させる可能性を避ける手段として可塑剤を使用しない方法を提供する。さらに、フィルム又は発泡体中に可塑剤の存在は印刷インキが装飾的な効果を徐々にひずませることを起すであろうと思われる。

好ましい透明フィルムは、ここに示唆するように架橋性アクリルラテックスから得られるものであるけれども、他の架橋性ラテックスは予め成形したフィルムとして有用である。他のラテックス

ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコールのような他の適当なラテックス並びにこれらのラテックスの共重合体から得るのが好ましい。フィルムは切実な耐久性の必要（多数回の洗浄及びドライクリーニングに耐性）がある場合に、それに形成された遅延硬化性を有する。

フィルムは特定の効果を与えるために2種又はそれ以上のラテックスから得られるであろう。例えば、「ファースト・ダウン」ベースコートラテックスは、そのタフネスおよび残留粘着がないため選ぶことができる。「セカンド・ダウン」トップコートはより軟かい材料であり、熱及び圧力下により可塑性の流れを与えてエンボスし、ラミネートしそして必要な場合にヒートシールされる。

フィルムはキャスト前にラテックスの機械的発泡、フィルムの刺孔により、化学的ブローイング剤を用い又はキャスト前にラテックスに入れた一時的充填材の溶解もしくは消化により、通気性に作ることができる。後者の方法の例はキャスト前に配合物に澱粉粒を用い次いで澱粉

の例は、重合体の3%が無水マレイン酸と組合せた形の粗ゴム、3〜5%のカルボキシル化基を含むブタジエーン-スチレン重合体及びブタジエーン-アクリロニトリル重合体、カルボキシル化ポリイソプレン、及び架橋性もしくは熱硬化性官能を有するように変性した他の天然及び人造の重合体である。どの場合も、エポキシ樹脂のような外部架橋剤は有用である。上に示唆したように、同様の一般型の架橋性重合体は透明フィルム及び発泡体に有用である。

有用である熱可塑性フィルムにはポリ塩化ビニル、エチレン-塩化ビニル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール及びそれらの共重合体、サラン、ポリウレタンマイラー、テドラー（ポリ弗化ビニル）、エチレン-酢酸ビニル等が含まれる。同様に予め成形したフィルムはエチレン-酢酸ビニル、エチレン-メチルアクリレート、エチレン-エチルアクリレート共重合体、アイオノマー、塩化ビニル-プロピレン、塩化ビニル-エチレン、塩化ビニル-ア

クリレート、ポリエチレン、ナイロン、及びクロトリフルオロエチレン、ポリエステル、ポリカーボネート、などから作ることができる。多くの透明熱可塑性フィルムが有用であるけれども、これらはラテックスからの熱硬化透明フィルムほどは望ましくなく、又は有機溶媒溶液からあまり好ましくない。

エンボスした模様付の表面は常に必ずしも必要ではなく、本積層シートは平らな表面を有するフィルム/発泡体/織物の簡単な接着によつてすることができる。三次元効果が望まれる場合には、これはエンボスしたロールもしくは板を用い、本積層シートはロールもしくは板を通して挟み同時にエンボスされた紙をニップに通すことにより、又は必要ならばフィルムの平らな表面がプリントされる深さに予めエンボスしたリリースペーパー上にフィルムをキャスティングすることにより製品ができる。次いで、エンボスしたリリースペーパー上のフィルム及び支持基材上の発泡体を平らなニップを通しそしてエンボスされた模様がフィルム

る十分な弾性 (resilience) を有する。所望ならば、エンボスローラは熱硬化するフィルム及び発泡体の硬化温度に加熱できるであろうが、普通時間を要し積層シートが炉を通過することを必要とする。

適当な普通の発泡操作及び発泡安定剤及び起泡剤については Modge, E.W., "Latex Foam Rubber", John Wiley and Sons, New York (1962) 及び Rogers, T.H., "Plastic Foams", Paper, Reg. Tech. Conf, Palisades Sect., Soc. Plastics Engrs., New York, 11月 (1964) が参照される。最も普通には例えば、約12~22個の炭素原子を有する飽和もしくは不飽和酸のアルカリ金属、アンモニア及びアミン石鹼である。適当な石鹼の例には牛脂石鹼及び椰子油石鹼が含まれ揮発性アミンもしくはアンモニア石鹼で揮発性部分が発泡体から揮発するのが好ましい。他の有用な起泡-泡安定剤にはラウリルサルファート-ラウリルアルコール、ラウリルサルファート-ラウリン酸、ナトリウムラウリルサルファート及び他の普通に用い

が初めにキャスティングされたエンボスしたリリースペーパーによつて与えられる。結合した後、エンボスしたリリースペーパーを本積層シートから剥いて再使用できる。発泡体を圧潰した後、積層品は適当な温度、例えば275~375°Fで1~5分、好ましくは150°Cで2分、加熱して硬化(熱硬化、架橋)される。

乾燥したが未硬化の架橋性重合体の発泡体と乾燥したが未硬化の、プリントした又はしてない、透明フィルムを用いる重要な利点は両成分を一對のローラーのニップを通すことができ、その距離は二成分を充分に結合する程小さくしかし乾燥した発泡体を圧潰すには不十分であり、すべて接着剤を用いることなく発泡体を織物もしくは他の基材に結合し、発泡体を透明なプリントしたもしくは未プリントのフィルムに結合することである。もちろん乾燥発泡体と透明フィルムとの結合は発泡体を圧潰すに十分な圧力でこれをエンボスし又はエンボスすることなく行うことができる。圧潰した後でも、発泡体は模様付ローラでエンボスされ

れる発泡安定剤もしくは起泡剤が含まれる。

発泡体は他の基材に積層され得ることが理解されるべきである。この基材の例には織つた及び不織の織物、プラスチックフィルム、硬質プラスチック、皮革代用品、皮革、紙、合板を含む木材、鋼、鉄、アルミニウム、銅、黄銅、亜鉛のような金属(これらはおおつていないか、もしくはエポキシもしくはエポキシ/アミノプラストプライマー層などでプライムされてもよい)が含まれる。

適当な織られた又は不織の繊維基材にはガラス繊維、ナイロンタフタ及びトリコット、紡織ポリエステル織物、綿帆布、スパンデックスニット、紡毛及びそ毛、フロック加工織物レーヨン織物及び天然及び合成繊維の配合物が含まれる。繊維は単なる官能性の支持基材又は積層シートの外部表面もしくはライニングの役をする予め仕上げした面を有する繊維である。例えば合成パイルファー織物であり、その裏は発泡体/フィルムに対する支持基材として、又美的外観表面をも有するように用いられる。このような積層シートは一面に皮

革用織物を有しそして他面にフアー織物を有するリパーシブルコートを作るのに用いることができる。不織品はエフレイ、ドライレイ、クエツトレイ及びスパンボンド法によつて作られる。種々の形の紙及び板紙もまた使用される。ティンシユは本明細書において紙として含まれている。

ラテックスは、泡安定剤及び場合により適当な材料とともに調合されるとき、容易に発泡状態に転化できる。重合体組成は、調合品の過剰酸化が泡安定剤の最も有効な作用を確保するために用いられた時もしくはアルカリ性条件の下で遭遇しないようなものである。さらに共重合体は圧潰した発泡体が少くとも10%下の低さの温度までの低温での軟かさ及びたわみ性を保持し、しかも硬化後非粘着性であるようなものである。さらに、発泡体は一般に繊維、特にドレイプ織物の洗浄に用いられる普通の洗濯中での洗浄に耐え、又ドライクリーニングに耐える。ドライクリーニング及び洗浄に耐える発泡体の提供により発泡体は屢々ドライクリーニング及び洗浄作業をうける繊維に非常

に有用である。

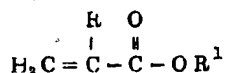
発泡体及び透明フィルム of 両者に対する重合体の重要な性質はそのガラス転移温度 ( $T_g$ ) であり、従つて単量体及びその性質の選択はその  $T_g$  に対する影響に依存する。発泡体用重合体の  $T_g$  は  $-60^{\circ} \sim -35^{\circ} \text{C}$  の間にあるのが適当である。透明フィルムに対しては、普通  $-30^{\circ} \sim 100^{\circ} \text{C}$  の間である。 $T_g$  は重合体の硬さの普通の標準であり、Flory により "Principles of Polymer Chemistry" 第56～57頁 (1953)、Cornell University Press. に記載されている。実際に  $T_g$  を測定するのが好ましいけれども、Fox が "Bull. Am. Physics Soc.", 1, 3, 123 頁 (1956) に記載するように算出されよう。ホモポリマーの  $T_g$  及びこの計算ができるその固有  $T_g$  の例は次の如くである。

ホモポリマー	$T_g$
n-オクチルアクリレート	$-80^{\circ} \text{C}$
n-デシルメタクリレート	$-60^{\circ} \text{C}$
2-エチルヘキシルアクリレート	$-70^{\circ} \text{C}$
オクチルメタクリレート	$-20^{\circ} \text{C}$

n-テトラデシルメタクリレート	$9^{\circ} \text{C}$
メチルアクリレート	$9^{\circ} \text{C}$
n-テトラデシルアクリレート	$20^{\circ} \text{C}$
メチルメタクリレート	$105^{\circ} \text{C}$
アクリル酸	$106^{\circ} \text{C}$

これらの又は他の単量体が共重合体の所望の  $T_g$  を与えるために配合される。一般に知られているように、アルコール部分中の与えられた炭素原子の数に対して、枝分れの広がり及び型が  $T_g$  に著しく影響し、直鎖はより低い  $T_g$  を与える。低い  $T_g$  を有するアクリル酸もしくはメタクリル酸のエステルの多くは当業者によく知られている。

好ましい透明フィルム及び発泡体の製造に実質割合で用いられる単量体の一つは「軟質」単量体でありこれは次式で表わされるであらう、

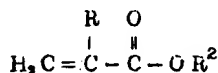


式中、R は H 又は 1～4 個の炭素原子を有するアルキルであり、 $\text{R}^1$  は 1 級もしくは 2 級のアルカノール、アルコキアルカノールもしくはアルキル

チアルカノールの約 14 個までの炭素原子を有する直鎖もしくは枝分れ鎖基であり、その例はエチル、プロピル、n-ブチル、2-エチルヘキシル、ヘプチル、ヘキシル、オクチル、プロピル、2-メチルブチル、1-メチルブチル、ブトキシブチル、2-メチルペンチル、メトキシメチル、エトキシエチル、シクロヘキシル、n-ヘキシル、イソブチル、エチルチアエチル、メチルチアエチル、エチルチアプロピル、n-オクチル、6-メチルノニル、デシル、ドデシルなどであり、この  $\text{R}^1$  が 2～約 14 個の炭素原子、好ましくは 3～12 個の炭素原子を有するアルキルであるとき、R は H もしくはメチルである。軟質単量体としての資格を有するため R がアルキルでありそして  $\text{R}^1$  がアルキルであるときは、 $\text{R}^1$  は約 6～14 個の炭素原子を有すべきであり、また R が H でありそして  $\text{R}^1$  がアルキルであるとき、 $\text{R}^1$  は約 2～12 個の炭素原子を有すべきである。

$0^{\circ} \text{C}$  以上の  $T_g$  を有する他のエチレン性不飽和の共重合できる単量体は、それが重合体の所望の性

質に悪い影響（例えば全体のT<sub>g</sub>を不当にあげる）を与えず、架橋を激しく妨害しない場合に上記の軟質単量体と組合せて使用される。これらは次式によつて表わされるであろう。



式中Rは上記の如くであり、R<sup>2</sup>は好ましくはアルキルであり、RがHであるときメチル又は約13～20個の炭素原子を有するアルキルであり、Rがメチルであるとき1～約5個の炭素原子のアルキル又は約15～20個の炭素原子のアルキルである。アルキルアクリレート及びアルキルメタクリレートに対してはT<sub>g</sub>は初めにアルキル基の鎖長が増すと低下しそして次いでT<sub>g</sub>は再び上昇することが見られる。即ち硬質及び軟質の両方の単量体が単量体の各グループに生ずることが知られる。この硬質単量体及び他の硬質単量体の例にはメチルメタクリレート、アクリルアミド、酢酸ビニル、テトラデシルアクリレート、ペンタデシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリ

オキシドのような有機過酸化物もまた開始剤として有用である。開始剤と促進剤とは、普通触媒と称され、それぞれ重合される単量体の重量を基準にして0.1～10%の割合で使用される。上記の量は重合体の固有粘度の制御のため調節される。温度は普通のように室温から60℃までもしくはそれ以上である。

乳化重合に用いられる適当な分散剤には高級脂肪酸サルフェートのナトリウム塩、ラウリルアルコール、高級脂肪酸塩、オレイン酸塩もしくはステアリン酸塩のようなアニオン型、又はモルホリン、2-ピリドン、トリエタノールアミンもしくは混合エタノールアミン、又は酸化エチレン変性アルキルフェノールのような、（20～40個の酸化エチレン単位で変性されたtert-オクチルフェノールが代表的である）、20～50個の酸化エチレン単位を含む酸化エチレン変性高級脂肪アルコール（ラウリルアルコールのような）、同様に変性した長鎖メルカプタン、脂肪酸、アミン、などのような非イオン型が含まれる。非イオン及び

レート、1-ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、スチレン、ペンタデシルメタクリレート、ビニルトルエン、メタクリルアミド、及びN-メチロールアクリルアミドが含まれる。

発泡体及び透明層の両方のための好ましい乳化共重合体は約70,000～2,000,000、好ましくは約250,000～1,000,000、の間の分子量を有し、適当な割合の数の単量体の乳化共重合によつて作られる。普通の乳化重合法は米国特許第2,754,280号及び第2,795,564号明細書に記載されている。従つて、単量体はアニオン性、カチオン性、もしくは非イオン性の分散剤で、単量体の全量に対して約0.05～10%が普通に用いられて乳化される。酸単量体及び多くの他の官能性もしくは極性単量体は水に溶解性であろうから分散剤は他の単量体を乳化する役とする。過硫酸アンモニウムもしくは過硫酸カリウムのような遊離基型の重合開始剤が単独に又はメタ重亜硫酸カリウムもしくはチオ硫酸ナトリウムのような促進剤とともに用いられる。過酸化ベンゾイル及び1-ブチルヒドロペル

アニオン性分散剤の混合物もまた有用である。

乳化重合体が好ましいけれども、有機溶液（例えばキシレン、メチルセロソルブなど、）中で、過酸化ベンゾイルなどでの遊離基開始のような周知の普通の方法によつて製造された重合体もまた有用である。本発明に有用な溶液重合体は約10,000～1,000,000の分子量を有するのが好ましい。

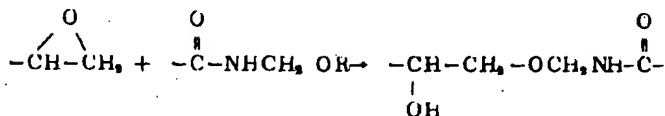
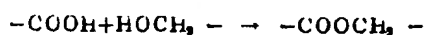
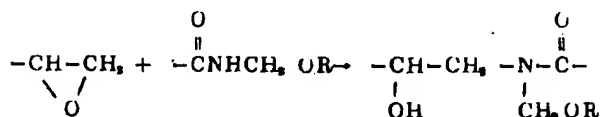
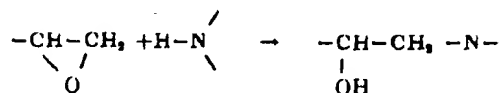
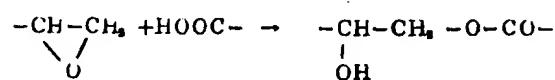
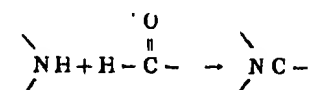
用いられる潜在性架橋には本質的に二つの型がある。これは

- (1) 重合体配合に単量体を含ませることによる重合に続いた架橋、これはともに重合体鎖中の自己架橋もしくは異なる官能基による相互架橋を含む種々の機構によつて架橋できる官能基を有するもの、及び
- (2) 外部的に別に加えた化合物による潜在的架橋である。この組合せも使用できる。

発泡体は乾燥及び圧漬後潜在的に架橋される。付加重合体が含まれる場合には、この機能に達する単量体には次に例示する架橋できる官能を有す

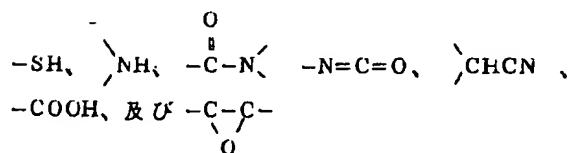
る若干のアクリルが含まれる。

熱、熱成、及び／又は触媒作用を用いて可能な架橋反応の例は次の如くである。



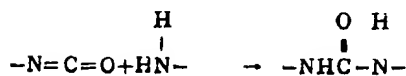
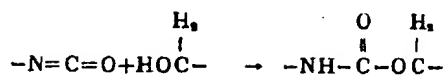
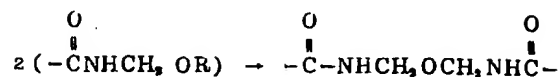
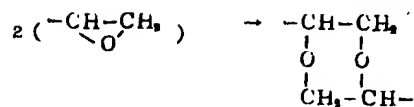
ートのようなヒドロキシアルキルエステル、メタクリルニトリルのようなニトリル、メトキシメチルメタクリルアミドのようなN-アルコキシアルキルアミド、N-メチロールメタクリルアミドのようなヒドロキシアルキルアミド、上記のメタクリル酸誘導体のアクリル酸及びイタコン酸のような他の不飽和酸との類似体、これらの酸自体、マレイン酸のようなジカルボン酸及びその半エステル及び半アミド、エチレングリコールのようなグリコールのビニルエーテルなどである。

架橋できる付加重合性不飽和単量体は-OH、



を含む群から選ばれる反応性極性基を有する。

この基は相互もしくは自己架橋性であるとして含まれ、又は良く知られるようにトリアジン-ホルムアルデヒド樹脂のような別の架橋化合物が添加される。



上式でRはH又はCH<sub>3</sub>である。この群に含まれる付加重合できる不飽和単量体は当業者に良く知られ、その例はイソシアナトエチルメタクリレートのようなイソシアナート、グリシジルメタクリレートのようなエポキシ化合物、メチルアミノエチルメタクリレート及び1-ブチルアミノエチルメタクリレートのようなアミノアルキル化合物、メタクリルアミドのようなアミド、4-ペンタノグアミンのようなグアミン、ヒドロキシプロピルメタクリレート及びヒドロキシエチルメタクリレ

イソシアナートのような水に鋭敏な物質は、もちろん、後の加熱もしくは当業者に普通のカルシウム、亜鉛、もしくは錫化合物触媒を用いるような他の反応機構の使用までイソシアナート基を保護するフェノール類のような基によつてブロックしない限り水性系に用いるべきではない。

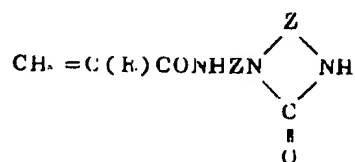
従つて、共重合体内に20重量%までのこの官能性の、極性のもしくは反応性の単量体、好ましくは不飽和カルボン酸、α-不飽和ジカルボン酸の半エステル及び半アミド、及びそのアンモニウム、アルカリ金属（ナトリウム、カリウムもしくはリチウムなど）もしくは揮発性水溶性アミン（ジメチルアミン又はトリエチルアミンのような）との塩が、架橋官能を提供するために含まれる。

共重合可能なエチレン性不飽和モノカルボン酸もしくはポリカルボン酸の例はソルビン酸、桂皮酸、ビニルフロ酸 α-クロロソルビン酸、p-ビニル安息香酸、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、アコニツト酸、アトロパ酸、クロトン酸、及びイタコン酸、もしくはそれらの





( $\beta$ -( $\alpha$ -アクリルオキシアセトアミド)エチル)-N,N'-トリメチレン尿素、N-( $\beta$ -( $\alpha$ -メタクリルオキシアセトアミド)エチル)-N,N'-トリメチレン尿素が含まれる。



式中R及びZは上記の如くであり、この例はN-( $\beta$ -(メタクリルアミド)エチル)-N,N'-エチレン尿素である。

一般に、この官能性単量体はコーティングもしくは発泡性樹脂を形成する全重合体を基準にして0.05~20%、好ましくは0.3~10重量%、そして最も好ましくは0.5~4.5%になる量存在する。

別に添加する架橋剤は、用いるときは、相互架橋基及び自己架橋基とともにもしくはなしで用いられる。外部架橋剤又は化合物には、過酸化ベンゾイルのような有機過酸化化合物の使用、ビスフェノ

ールAとエピクロルヒドリンとから得られるようなエポキシ樹脂の使用、用いた重合体中のヒドロキシル基と反応するジカルボン酸によるもしくはネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンもしくはエチレンジオールのようなジオールもしくはポリオールと重合体中のカルボキシル基との反応によるエステル化、メラミンホルムアルデヒド、-尿素ホルムアルデヒドもしくはブチル化メラミンホルムアルデヒドのようなアミノプラスト、ヘキサメチレンジアミン、エチレンジアミン及びベースアミド(Versamide)のようなジアミン及びポリアミン、トルイレンジイソシアナートのようなポリイソシアナート、エタノールアミンのような混合官能を有する化合物、及び他の良く知られた外部架橋剤の使用である。本発明は架橋剤それ自体の使用にあるのではないが、しかし架橋剤及び/又は体質剤の利用において本発明の発泡体又は透明樹脂の所望の物理的特性が得られる。

#### 実施例 1

乳化共重合体分散液が2,575部の脱イオン水、87部のナトリウムラウリルサルファート、90部のアクリル酸、315部のアクリルアミド、900部のアクリロニトリル、及び7,695部のローパチルアクリレートから作られ、次の処方で配合される。

	生成物	固体
分散液	200	100
二酸化チタン(Titanox RA-45)	25	25
粘土(Acme WW)	30	30
メラミンホルムアルデヒド樹脂(AerotexMA)	4.6	3.7
ステアリン酸アンモニウム	14	4.6
水	70	-
アンモニア(28%)	4	-
	347.6	163.3

部及び割合はすべて特記しない限り重量である。

発泡体はキツチン・エイド・ミキサ(モデルC)を用いて配合物に空気を泡立たせて湿潤密度約0.16g/cm<sup>3</sup>に製造される。発泡体は次いで19ミル厚さの綿織クロス上に60ミルにキャストン

グしそして1.75分間280°Fで乾燥して45ミル厚さの乾燥発泡体を得る。

5ミル厚さのポリプロピレンでコートしたレリースペーパー上に、65部のエチルアクリレート、25部のブチルアクリレート、5部のアクリロニトリル、3.5部のアクリルアミド及び1.5部のイタコン酸のラテックス(50%固体)を2ミルの厚さにキャストングし、95°Cで3分間乾燥する。この透明フィルムの出面に装飾デザインをプリントし、紫外線放射キュアしプリントした面と乾燥した発泡体とを重ね合わせ、そして一對のローラーに室温で、20ミルのニップに通す。レリースペーパーを次いで剥がす。積層品を次いで250~300°Fに加熱されたなめらかなローラとエンボスしたローラとの間に通し、エンボスしたロールは透明フィルムに近い。このエンボスしたフィルムと発泡体とは、45ミル厚さの乾燥発泡体を約8ミルの厚さに圧潰しそしてフィルム、発泡体及び織物を強く結合する。発泡体及びフィルムのより完全な架橋をさせるために積層品を炉中で2分

間 300 °F で加熱する。

圧潰した発泡体は -20 °F の低温柔軟温度を有する。

#### 実施例 2

135 部のイタコン酸、315 部のアクリルアミド、5,850 部のエチルアクリレート、405 部のアクリロニトリル及び 2,305 部の n-ブチルアクリレートを発泡体用単量体として用い実施例 1 を繰り返す。

#### 実施例 3

発泡体用に 675 部のアクリロニトリル及び 2,035 部の n-ブチルアクリレートを用いたポリエステルドレイプ織物を用いて実施例 1 を繰り返す。この圧潰した発泡体は 15 °F の低温柔軟温度を有する。

#### 実施例 4

180 部のアクリル酸、315 部のアクリルアミド、900 部のアクリロニトリル及び 7,605 部の n-ブチルアクリレートを発泡体用の単量体として使用し実施例 1 が繰返される。

製造に用いて実施例 1 に記載の操作を行う。

#### 実施例 9

実施例 1 に記載の操作を 135 部のメタクリル酸、180 部のアクリルアミド、630 部のアクリロニトリル、5,400 部のブチルアクリレート、及び 3,655 部のイソプロピルアクリレートの乳化重合体を用いて行う。

#### 実施例 10

実施例 1 を 135 部のイタコン酸、270 部のアクリルアミド、630 部のアクリロニトリル、5400 部のブチルアクリレート、1285 部のエチルアクリレート及び 1285 部のメチルアクリレートの乳化重合体を発泡体として用いて繰り返す。同様の結果がイソブチルアクリレートもしくは 2-エチルヘキシルアクリレートをブチルアクリレートもしくはエチルアクリレートの代りに用いたときに得られる。

#### 実施例 5

45 部のアクリル酸、315 部のアクリルアミド、1800 部のアクリロニトリル及び 6,840 部の n-ブチルアクリレートを発泡体用の単量体として使用し実施例 1 が繰返される。

#### 実施例 6

発泡体用の単量体が 270 部のメタクリル酸、180 部のアクリルアミド、375 部のアクリロニトリル、2,250 部のブチルアクリレート、及び 5,925 部のエチルアクリレートからなり、実施例 1 が繰返される。

#### 実施例 7

メタクリル酸を 45 部のイタコン酸で置き換えそしてブチルアクリレートの量を 2,475 部に変えて実施例 6 に記載した操作を繰返す。

#### 実施例 8

170 部のイタコン酸、200 部のメタクリル酸、135 部のアクリルアミド、450 部のアクリロニトリル、2700 部のブチルアクリレート、及び 3,485 部のエチルアクリレートの乳化重合体を発泡体の

#### 6. 前記以外の発明者

発 明 者

生 所 コーセン イタダク エドアヨウ  
神戸市生田区江戸町 101 番地  
氏 名 アクセル ティース

代理人

井理士 塩崎正広

手 続 補 正 書 (方式)

昭和50年08月27日

特許庁長官 斎 藤 英 雄 殿

## 1. 事件の表示

昭和50年特許願第035248号

## 2. 発明の名称

積層シート

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国 ペンシルバニア州  
 フィラデルフィア インデペンデンス  
 モール ウェスト (番地なし)  
 郵便番号 19105

名 称 ローム アンド ハース カンパニー  
 代表者 ジョージ ダブリュ エフ シモンズ  
 国 籍 アメリカ合衆国

## 4. 代 理 人 〒101

住 所 東京都千代田区西神田2丁目3の18  
 石坂ビル二階一号室

氏 名 (6583) 弁理士 塩 崎 正 広  
 電話 東京(262) 3857

## 5. 補正命令の日付

昭和50年07月12日 (50.8.28昭和50年7月29日)

## 6. 補正の対象 明細書並びに委任状

## 7. 補正の内容 明細書の浄書(内容に変更なし)並びに委任状及びその訳文を別紙のとおりに補正します。